

Recycling thermoset plastic products comprising crosslinkable copolymer

Patent number: DE19715418
Publication date: 1998-10-15
Inventor: NADAY PETER (DE)
Applicant: NADAY PETER (DE)
Classification:
- international: C08J11/10; B29B17/00; C08L67/06; C08L33/04;
C08L75/04; C08L27/06
- european: C08J11/06, B29B17/00C, B29B17/00D, C08J11/10
Application number: DE19971015418 19970414
Priority number(s): DE19971015418 19970414

Abstract of DE19715418

A method for the reprocessing of thermoset plastic products (I) is claimed. (I) is formed from a cross-linkable copolymer consisting of unsaturated polyester, phenacryl(vinyl ester), polymethyl(acrylate) methacrylate, di(iso)allylphthalate and cross-linkable hydrocarbons. Preferably the thermoset is curable at ambient or elevated temperature and the monomer is styrene, methyl(acrylate)methacrylate or di(iso)alkylphthalate. The product is also bonded to a polyvinyl chloride or polyurethane film and contains filler, preferably mineral, glass fibre, beads, wood flour or textiles. The product, preferably waste or reject parts is ground to an initial particle size of 5-6 mm in a cutting or hammer mill, followed by grinding in an impact, ball or vibrating mill to a particle size of 40-950 microns. The comminuted product (A) is mixed with resin, thermoplastic prepolymer or solution (B) and monomer (C) in a ratio of A:B:C of 40-70%:20-40%:10-30%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 15 418 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 J 11/10
B 29 B 17/00
// C08L 67/06,33/04,
75/04,27/06

⑲ Aktenzeichen: 197 15 418.2
⑳ Anmeldetag: 14. 4. 97
㉑ Offenlegungstag: 15. 10. 98

DE 197 15 418 A 1

㉒ **Anmelder:**
Naday, Peter, 95500 Heinersreuth, DE

㉓ **Erfinder:**
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉔ Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, die durch eine vernetzende Co-Polymerisation hergestellt wurden

DE 197 15 418 A 1

Beschreibung

Es ist bekannt, daß die Entsorgung und Wiederverwendung von duroplastischen Altprodukten, Ausschussteilen und Abfällen ein sehr großes Problem ist. Außerdem ist die Wiederverwendung von kaltausgehärteten Reagenzharzen noch nicht gelöst, da die Monomer- und Katalisatorreste die Wiederaufbereitungsprozesse stören können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren nach den Ansprüchen 1-17, in dem eine Kategorie von Duroplasten (Altprodukte, Ausschussteile und Abfälle) aus gehärteten Harzen in einem höheren Anteil wiederverwendet werden kann.

Die Harze, die wiederverwendet werden, sind Harze die durch ein Prepolymer, der ungesättigte C=C-Verbindungen besitzt, mittels Monomere wie Styrol, Methylmethacrylat, Diallylphtalat usw. (kurzkettige Monomere) ausgehärtet werden. Diese Aushärtung wird durch eine vernetzende Co-Polymerisation ausgeführt. Die Harze, die in dieser Weise vernetzen, sind folgende:

Ungesättigtes Polyester

Vinyl Harze

Diallyl-phtalat und Isophtalatharze

15 vernetzbare Kohlenwasserstoffharze

Methacryl/Acrylat-2komponentige-Reaktionsharze

Als erster Schritt dieses Verfahrens ist eine Zerkleinerung der Produkte, Abfälle oder Ausschussteile dieser Harze bis einer Korngröße von 20 µm bis max. 1 mm durch einen 2stufigen Prozeß vorgesehen. Die Produkte mit entfernten metallischen Teilen werden in Schneid-, Schlagmühlen bis zu einer Korngröße von 5-6 mm gemahlen. In einem zweiten Schritt werden diese zerkleinerten Teile in Prall-, Kugel-, Schwingmühlen in einem Mahlgut mit einer Korngröße vom 40-950 µm umgewandelt. Die Erfindung ist auf einer Eigenschaft dieses Mahlgutes basiert. Durch die mechanischen Kräfte werden die Co-polymerisierte-Ketten zerstört. Diese Zerstörung erzeugt eine besondere Reaktivität des Mahlgutes. Die Reaktivität besteht darin, daß es mit monomerhaltigen Mischungen neue verwendbare Formmassen wiederaufbereiten kann. Die monomerhaltige Mischungen enthalten Prepolymere (Duroplaste oder Thermoplaste), Monomere, 25 Katalisatoren und Beschleuniger für die Polymerisation. Die Harze sind dieselbe Harze, die für die Aushärtung verwendet wurden. Sie sind in Monomere gelöst, die diese Aushärtung unterstützen. Die Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung dieses Verfahrens. Der zusätzliche Monomer dient sowohl als Verdünner als auch als Polymerisationsmittel. Die erzielte Mischung muß eine trockene Mischung und keine Paste oder Lösung sein. Das ist für die nächsten Schritte erforderlich und ist ein großer Vorteil dieses Verfahrens, da es nur die trockenen Mischungen verarbeitet, so daß die Sauberhaltung der Anlagen kein Problem ergibt.

Diese Mischungen werden danach in einer Tablettierpresse tablettiert und weiter als Tabletten verwendet (Temperaturbereich 20-80°C). Die bisherigen Methoden für die Wiederverwendung von Reaktionsharzen haben nur feuchte Mischungen verwendet.

Nach dem Tablettiervorgang werden die Mischungen gepreßt. Das Pressen erfolgt nach verschiedenen Methoden. Die 35 Mischungen, die Harze als Bindemittel enthalten sollen in einem duroplastischen Preßverfahren gepreßt werden, nur unter Druck (100-300 bar) und Temperatur (100-140°C). Die Mischung, die Thermoplaste oder thermoplastische Elastomere als Bindemittel enthalten sollen in einem thermoplastischen Preßverfahren unter Druck-Aufheizung-Pressen-Abkühlung (auch unter Druck) behandelt werden. Schließlich die Mischungen mit Styrol-Butadien-Elastomer werden in einem identischen Preßvorgang wie bei Harzen gepreßt.

40 Die verwendeten Harze sind:

ungesättigtes Polyester

Vinylharze

vernetzbar Kohlenwasserstoffharze

Diallylphtalat-isophtalatharze

45 Methacryl/Acrylat-2komponentige Harze

Die verwendeten Monomere:

Styrol

Diallylphtalat-isophatalt

Methyl-Methacrylat

50 Acrylate

Die verwendete Thermoplaste:

Polystyrol

Styrol-Co- und Therpolymere

Styrol-haltige thermoplastische Elastomere

55 Polymethylmethacrylat

Co- und Therpolymere von Methylmethacrylat

Thermoplastische Elastomere aus Methacrylat-Basys.

Acryl-Elastomere

Die Mischungen könne Harze mit einem anderen Monomer als der die Lösung des Harzes enthalten.

60 Die verwendeten Ausschussteile, Altprodukte und Abfälle können aber auch andere Polymere enthalten, die mit den Styrol und Acryl-Polymeren verträglich sind. (Beispiel Polyvinylchlorid und Polyurethan als Folie auf den Abfällen geklebt). Diese Polymere in einem geringen Anteil (bis zu 20% in Autohimmel enthalten) stören nicht den Wiederverwendungsprozeß, weil sie mit den verwendeten Polymeren verträglich sind.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen darin, daß die duroplastischen Ausschussteile und Abfälle, oder Erzeugnisse, die durch eine vernetzende Co-Polymerisation hergestellt sind, hundertprozentig wiederverwendet werden können, die kalt ausgehärtete Teile wiederverwendet werden können und somit die Verbrennung und Deponierung dieser Abfälle vermieden werden kann. Die auf diese Weise erzielten neuen Produkte verbrauchen weniger Monomere und Prepolymere als die ursprünglichen Produkte.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Teile kann in allen Industrien (Bau, Möbel, Holz, Autozulieferer usw.) erfolgen.

Beispiel Nr. 1

100 g ungesättigte Polyester-Abfälle werden in einer Schneidmühle bis zu einer Größe von 5–6 mm gemahlen. Danach wird das Mahlgut in einer Prallmühle bis zu einer Korngröße von 60–240 µm zerkleinert. Dieses Mahlgut wird mit einer Mischung aus Polyesterharz und Styrol mit folgenden Kompositionen gemischt: 60 g Polyesterharz (60% Lösung in Styrol), 20 g Styrol (zusätzlich), 2 g Härter und 1 g Beschleuniger. Die Mischung wird in einem Knetter vorbereitet. Nach diesem Vorgang wird die trockene Mischung in einer Tablettierpresse tablettiert und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Temperatur (140°C) und Druck (200 bar) in Form einer Platte (140 · 110 mm) gepreßt. Preßzeit 2 Minuten.

Beispiel Nr. 2

100 g ungesättigte Polyester-Abfälle werden in einer Schneidmühle bis zu einer Größe von 5–6 mm gemahlen. Danach wird das Mahlgut in einer Prallmühle bis zu einer Korngröße von 60–240 µm zerkleinert. Dieses Mahlgut wird mit einer Mischung aus Vinylharz und Styrol mit folgenden Komposition gemischt: 60 g Polyesterharz (60% Lösung in Styrol), 20 g Styrol (zusätzlich), 2 g Härter und 1 g Beschleuniger. Die Mischung wird in einem Knetter vorbereitet. Nach diesem Vorgang wird die trockene Mischung in einer Tablettierpresse tablettiert und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Temperatur (140°C) und Druck (200 bar) in einer Platte (140 · 110 mm) gepreßt. Preßzeit 2 Minuten.

Beispiel Nr. 3

100 g ungesättigte Polyester-Abfälle werden in einer Schneidmühle bis zu einer Größe von 5–6 mm gemahlen. Danach wird das Mahlgut in einer Prallmühle bis zu einer Korngröße von 60–240 µm zerkleinert. Dieses Mahlgut wird mit einer Mischung aus Phtalylharz und Styrol mit folgenden Komposition gemischt: 60 g Polyesterharz (60% Lösung in Styrol), 20 g Styrol (zusätzlich), 2 g Härter und 1 g Beschleuniger. Die Mischung wird in einem Knetter vorbereitet. Nach diesem Vorgang wird die trockene Mischung in einer Tablettierpresse tablettiert und anschließend in einer hydraulischen Presse unter Temperatur (140°C) und Druck (200 bar) in Form einer Platte (140 · 110 mm) gepreßt. Preßzeit 2 Minuten.

Beispiel Nr. 4

100 g ungesättigte Polyester-Abfälle werden in einer Schneidmühle bis zu einer Größe von 5–6 mm gemahlen. Danach wird das Mahlgut in einer Prallmühle bis zu einer Korngröße von 60–240 µm zerkleinert. Dieses Mahlgut wird mit einer Mischung aus Methacryl-Harz (2 komponentig) und Styrol mit folgender Komposition gemischt: 60 g Methacryl-Harz, 20 g Styrol, 2 g Härter und 1 g Beschleuniger. Die Mischung wird in einem Knetter vorbereitet. Nach diesem Vorgang wird die trockene Mischung in einer Tablettierpresse tablettiert. Anschließend werden die Tabletten in einer hydraulischen Presse unter Temperatur (130°C) und Druck (200 bar) in Form einer Platte 140 · 110 mm gepreßt. Preßzeit 2 Minuten.

Beispiel Nr. 5

130 g ungesättigte Polyester-Abfälle werden in einer Schneidmühle bis zu einer Größe von 5–6 mm gemahlen. Danach wird das Mahlgut in einer Prallmühle bis zu einer Korngröße von 60–240 µm zerkleinert. Dieses Mahlgut wird mit einer Styrol-Butadien-Styrol-Lösung und Styrol mit folgender Komposition gemischt: 60 g Lösung, 20 g Styrol, 2 g Härter und 1 g Beschleuniger. Die Styrol-Butadien-Styrol-Lösung wird nach folgenden Verfahren hergestellt: 60 g Styrol-Butadien-Styrol-Granulat (thermoplastischer Elastomer) wird in 100 g Styrol aufgelöst. Die Mischung wird in einem Knetter vorbereitet. Nach diesem Vorgang wird die trockene Mischung in einer Tablettierpresse tablettiert. Anschließend werden die Tabletten in einer hydraulischen Presse unter Temperatur (130°C) und Druck (200 bar) in Form einer Platte 140 · 110 mm thermoplastisch gepreßt. Preßzeit 2 Minuten und 2 Minuten Abkühlzeit. (Abkühlung unter Druck 200 bar und 29°C).

Beispiel Nr. 6

140 g ungesättigte Polyester-Abfälle werden in einer Schneidmühle bis zu einer Korngröße von 5–6 mm gemahlen. Danach wird das Mahlgut in einer Prallmühle bis zu einer Korngröße von 60–240 µm zerkleinert. Dieses Mahlgut wird mit einer Mischung aus Styrol-Acrylnitril-Polymer-Lösung und Styrol mit folgender Komposition gemischt: 60 g Lösung, 20 g Styrol, 2 g Härter und 1 g Beschleuniger. Die Styrol-Acrylnitril-Polymer-Lösung wird aus einer Styrol-Acrylnitril-Copolymer (Granulat) durch Auflösung in Styrol hergestellt: 60 g Copolymer werden in 100 g Styrol aufgelöst. Die Mischung wird in einem Knetter vorbereitet. Nach diesem Vorgang wird die trockene Mischung in einer Tablettierpresse tablettiert. Anschließend werden die Tabletten in einer hydraulischen Presse thermoplastisch gepreßt: Temperatur 140°C – Druck 200 bar (in Form einer Platte 140 · 110 mm). Preßzeit: 2 Minuten – Abkühlzeit 2 Minuten. (Unter 200 bar und 20°C).

Die ungesättigten Polyester-Abfälle haben die folgende chemische Zusammensetzung:

Ungesättigtes Polyester

40%

DE 197 15 418 A 1

Calcium Carbonat
Glasfasern

30%
30%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE
EIGENSCHAFTEN DER MISCHUNGEN

Nr.	EIGENSCHAFT	M.E.	DIN	M1	M2	M3	M4	M5	M6
1.	Biege-E-3-Modul	N/mm ²	53457	5313	5906	5344	4683	2498	3630
2.	Biegefestigkeit	"	53452	42,9	49,3	38,5	27,9	17,6	25,1
3.	Schlagzähigkeit	KJ/m ²	53453	8,4	5,9	5,0	5,4	6,8	1,2
4.	Shore-D-Härte	°Sh	53505	84	86	83	82	71	76

M1-6 Beispiel Nr.1 bis 6

1. Verfahren zu Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, die auf einer vernetzenden Co-Polymerisation aufgebaut sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Duroplaste aus ungesättigtes Polyester, Phenacryl (Vinylester), Polymethyl(acrylat)methacrylat, di(iso)Allylphtalat und vernetzende Kohlenwasserstoffe stammen.
2. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Duroplaste pkt. 1 warm oder kalt ausgehärtet sind.
3. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Monomere für die Aushärtung Styrol, Methyl(acrylat)methacrylat, Di(iso)Allylphtalat sind.
4. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Produkte auch eine Folie aus Polyvinylchlorid oder Polyurethan angeklebt haben sollen.
5. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Produkte Füllstoffen (mineral, Glasfasern, -kugeln, Holzmehl oder Textilien) enthalten sollen.
6. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Erzeugnisse: Abfälle, Ausschlußteile, Produkte in erstem Zerkleinerungsvorgang, Schneid- und Schlagmühlen bis zu einer Korngröße von 5-6 mm gemahlen werden.
7. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß das Mahlgut Punkt 6 in zweitem Zerkleinerungsvorgang in Prah-, Kugel-, Schwingmühlen bis zu einer Korngröße von 40-950 µm zerkleinert werden.
8. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß das Mahlgut (A) Punkt 7 in einem Mischer, Knetter mit Harzen, oder thermoplastische Prepolymere, oder Lösungen (B) und Monomeren (C) in einem Verhältnis A : B : C - 40-70% : 20-40% : 10-30% gemischt wird.
9. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Harze Pkt. 8 ungesättigtes Polyester, Phenacryl (Vinylester), Methacrylat(acrylat), Di(iso)allylphtalat oder vernetzende Kohlenwasserstoff-Harze in Monomer gelöst sind.
10. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Monomere für die Harzprepolymere folgende sind: Styrol, Diallylphtalat, Methylmethacrylat(acrylate) und die enthalten geeignete Härter als auch Beschleuniger.
11. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die thermoplastische Prepolymere Pkt. 8 Styrol, Methylmethacrylat oder Acrylat-Prepolymere in Styrol, Methylmethacrylat oder Acrylat gelöst sind.
12. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Lösungen von Polymeren Pkt. 8 aus Styrol, Methylmethacrylat oder Acrylat-Polymere, Co- und Terpolymere sind, die in Monomeren aufgelöst sind.
13. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Lösungen Pkt. 8 auch aus nicht-vulkanisierten Polymeren Styrol-Butadien (elastomerartig) in Styrol entstehen.
14. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Monomeren (C) Pkt. 8 aus Styrol, Methyl-(acrylat) methacrylat, Di(iso)allylphtalat mit geeigneten Härtern und Beschleunigern bestehen.
15. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die trockenen Mischungen Pkt. 8 in einer Tablettierpresse trocken tablettiert werden.
16. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die tablettierten Mischungen Pkt. 16 in einer hydraulischen Presse unter Druck (100-300 bar) und Temperatur (130-150°C) gepreßt werden.
17. Verfahren zur Wiederaufbereitung von duroplastischen Erzeugnissen, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischungen Pkt. 12 und 13 nach dem Preßvorgang auch unter Druck (100-300 bar) abgekühlt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

ABBILDUNG 1

